

19.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年10月22日
Date of Application:

出願番号 特願2003-362536
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2003-362536]

出願人 呉羽化学工業株式会社
Applicant(s):

RECD	02 DEC 2004
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月19日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 033014
【提出日】 平成15年10月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/18
B32B 27/30

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 呉羽化学工業株式会社
包装材料研究所内

【氏名】 荻野 恭士

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 呉羽化学工業株式会社
包装材料研究所内

【氏名】 山▲崎▼ 昌博

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 呉羽化学工業株式会社
包装材料研究所内

【氏名】 田中 英明

【特許出願人】
【識別番号】 000001100
【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100090491
【弁理士】
【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 026033
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9116128

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）の組成物からなる層（a）、多価金属化合物（C）を含む層（c）及び熱可塑性樹脂からなる層（b）を有する積層体であって、層（a）と層（c）が隣接した層構成単位を少なくとも1単位有し、且つ少なくとも層（a）及び層（b）が各々面積延伸倍率1.1～100に延伸されていることを特徴とする酸素ガスバリア性を有する延伸積層フィルム。

【請求項 2】

ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）の組成質量比が99.9/0.1～70/30である請求項1記載の延伸積層フィルム。

【請求項 3】

可塑剤（B）がポリアルコールである請求項1又は2記載の延伸積層フィルム。

【請求項 4】

ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）の組成物からなる層（a）、多価金属化合物（C）を含む層（c）及び熱可塑性樹脂からなる層（b）を有し、層（a）と層（c）が隣接した層構成単位を少なくとも1単位有する延伸積層フィルムを製造する方法であつて、少なくとも層（a）又は層（c）を層（b）の少なくとも片面に積層する工程、及び層（a）と層（b）を含む積層フィルムを延伸する工程を有することを特徴とする酸素ガスバリア性の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項 5】

積層が塗工により行われることを特徴とする請求項4記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項 6】

延伸する工程において、面積延伸倍率1.1～100に延伸することを特徴とする請求項4又は5記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項 7】

ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）の組成質量比が99.9/0.1～70/30であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項 8】

可塑剤（B）がポリアルコールである請求項4～7のいずれかに記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項 9】

層（b）に層（a）を塗工した面に層（c）を塗工した後、或いは、層（b）に層（c）を塗工した面に層（a）を塗工した後、該積層フィルムを延伸することを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項 10】

少なくとも層（a）又は層（c）を溶融押出された未延伸の熱可塑性樹脂からなる層（b）の少なくとも片面に塗工し、該塗工積層フィルムを一方向に延伸し、次いで、塗工した層（a）又は層（c）と隣接した互いに異なる層構成単位を形成する層（a）又は層（c）から選ばれる層を、前記塗工した層の上に塗工し、前記延伸方向と直角方向に延伸することを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項 11】

溶融押出後、一方向にのみ延伸した熱可塑性樹脂からなる層（b）の少なくとも片面に延伸し、少なくとも層（a）又は層（c）を塗工し、該塗工積層フィルムを前記延伸方向と直角方向に延伸し、次いで、塗工した層（a）又は層（c）と隣接した互いに異なる層構成単位を形成する層（a）又は層（c）から選ばれる層を、前記の塗工した層の上に塗工することを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項 12】

溶融押出された未延伸の熱可塑性樹脂からなる層（b）の少なくとも片面に層（a）及
出証特2004-3105230

び層（c）を塗工した後、該塗工積層フィルムを走行方向及びこれと直角方向に同時に延伸することを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項13】

溶融押出された未延伸の熱可塑性樹脂からなる層（b）の少なくとも片面に層（a）を塗工した後、該塗工積層フィルムを走行方向及びこれと直角方向に同時に延伸し、次いで該塗工した層（a）の上に層（c）を塗工することを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【請求項14】

溶融押出された層（b）への塗工と、塗工積層フィルムの延伸を一貫工程で行うことを特徴とする請求項4～13のいずれかに記載の延伸積層フィルムの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】延伸積層フィルム及び延伸積層フィルムの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカルボン酸系重合体と可塑剤の混合物からなる層、多価金属化合物からなる層、及び熱可塑性樹脂からなる層を有する延伸積層フィルムとその製造方法に関する。より詳しくは、前記延伸積層フィルムを製造する際に、ポリカルボン酸系重合体と可塑剤の混合物からなる層を、前記熱可塑性樹脂からなる層に塗工した後、該塗工積層フィルムを延伸することにより、少なくともポリカルボン酸系重合体と可塑剤の混合物からなる層と熱可塑性樹脂からなる層とが延伸された積層フィルム及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ(メタ)アクリル酸やポリビニルアルコールに代表される、分子内に親水性の高い高水素結合性基を含有する重合体は、ガスバリア性重合体として公知である。しかしこれら重合体単独からなるフィルムは、乾燥条件下においては、非常に優れた酸素等のガスバリア性を有する一方で、高湿度条件下においては、その親水性に起因して酸素等のガスバリア性が大きく低下する。また熱水には溶解する等、湿度や熱水に対する耐性に問題があり、それがこれら重合体のガスバリア性樹脂としての工業的な利用に制限を与えていた。

特許文献1は、被コーティングフィルムの少なくとも片面に、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーと、ポリアルコール系ポリマーと、水系媒体とを少なくとも含む水系塗工液を塗工して、該被コーティングフィルム上にコート層が配置された塗工フィルムを形成し、前記コート層中に水系媒体が存在している状態で、該塗工フィルムを加熱下で延伸するコーティングフィルムの製造方法を提案している。

特許文献2は、被コーティングフィルムの少なくとも片面に、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーと、ポリアルコール系ポリマーと、可塑剤と、水系媒体とを少なくとも含む水系塗工液を塗工して、該被コーティングフィルム上にコート層が配置された塗工フィルムを形成し、前記コート層中に可塑剤が存在している状態で、該塗工フィルムを加熱下で延伸するコーティングフィルムの製造方法を提案している。

特許文献3は、カルボキシル基含有高水素結合性樹脂(具体的にはポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー)と水酸基含有高水素結合性樹脂(具体的には糖類)と無機層状化合物からなる組成物を提案している。

特許文献4は、ポリ(メタ)アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体、及び多価金属との反応生成物からなる樹脂組成物を提案し、このなかで該樹脂組成物は、その化学構造中にポリ(メタ)アクリル酸とポリアルコールとの反応によって形成されたエステル結合とポリ(メタ)アクリル酸と多価金属イオンとの間に形成されたイオン結合を有することを特徴とするガスバリア性樹脂組成物であることを開示している。そして、十分な酸素ガスバリア性や高温水蒸気、熱水等に対する耐性を発現させるためには、熱処理等によるポリ(メタ)アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物を変性させることを記載している。

特許文献5は、ポリ(メタ)アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体との混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなるフィルムが提案されている。該方法により、簡便に酸素等のガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性が向上したフィルムが得られることが開示されている。

【0003】

しかし、特許文献4、及び5では、十分な酸素ガスバリア性や高温水蒸気、熱水等に対する耐性を発現させるためには、熱処理等によりポリ(メタ)アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物を変性させる必要があることを記載している。変性が不十分な場合、混合物中のポリアルコールの存在は、多価金属化合物の作用を持ってしても、得られたフィルムに十分な酸素ガスバリア性と高温水蒸気や熱水に対する耐性が充分でないことを開示している。また、これらの特許文献に記載された組成物、或いはそれか

らなる延伸されたフィルムについては、何ら記載されていない。

[0004]

【特許文献1】特開平10-316779号公報（請求項1）
【特許文献2】特開2000-37822号公報（請求項1）
【特許文献3】特開平10-231434号公報
【特許文献4】特開平10-237180号公報
【特許文献5】特開2000-931号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

【0003】
本発明の目的は、熱可塑性樹脂からなる層と可塑剤を含むポリカルボン酸系重合体からなる層及び多価金属化合物を含む層が互いに隣接した層構成単位を少なくとも1単位有し、少なくとも熱可塑性樹脂からなる層と前記層構成単位の中の可塑剤を含むポリカルボン酸系重合体からなる層が延伸されている酸素ガスバリア性を有する延伸積層フィルム、及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

[0006]

[0007]

即ち、本発明の第1は、ポリカルボン酸系重合体(A)と可塑剤(B)の組成物からなる層(a)、多価金属化合物(C)を含む層(c)及び熱可塑性樹脂からなる層(b)を有する積層体であって、層(a)と層(c)が隣接した層構成単位を少なくとも1単位有し、且つ少なくとも層(a)及び層(b)が面積延伸倍率1.1~10に延伸されていき、ことを特徴とする酸素ガスバリア性を有する延伸積層フィルムを提供する。

本発明の第2は、ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）の組成質量比が9.9.

9／0. 1～70／30である前記第1の発明の延伸積層フィルムを提供する。
本発明の第3は、可塑剤(B)がポリアルコールである前記第1又は第2の発明の延伸
積層フィルムを提供する。

[0008]

本発明の第4は、ポリカルボン酸系重合体(A)と可塑剤(B)の組成物からなる層(a)、多価金属化合物(C)を含む層(c)及び熱可塑性樹脂からなる層(b)を有し、層(a)と層(c)が隣接した層構成単位を少なくとも1単位有する延伸積層フィルムを製造する方法であって、少なくとも層(a)又は層(c)を層(b)の少なくとも片面に積層する工程、及び層(a)と層(b)を含む積層フィルムを延伸する工程を有する酸素ガスバリア性の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

本発明の第5は、積層が塗工により行われる前記第4の発明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

本発明の第6は、延伸する工程において、面積延伸倍率1.1~100に延伸することを特徴とする前記第4又は第5の発明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

本発明の第7は、ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）の組成質量比が9.9／0.1～7.0／3.0である前記第4～第6のいずれかの発明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

本発明の第8は、可塑剤(B)がポリアルコールである前記第4～第7のいずれかの发明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

本発明の第9は、層(b)に層(c)を塗工した面に層(a)を塗工した後、或いは、該積層フィルムを延伸する前層(b)に層(c)を塗工した面に層(a)を塗工した後、

記第4～第8のいずれかの発明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

[0009]

【0009】
本発明の第10は、少なくとも層(a)又は層(c)を溶融押出された未延伸の熱可塑性樹脂からなる層(b)の少なくとも片面に塗工し、該塗工積層フィルムを一方向に延伸し、次いで、塗工した層(a)又は層(c)と隣接した互いに異なる層構成単位を形成する層(a)又は層(c)から選ばれる層を、前記塗工した層の上に塗工し、前記延伸方向と直角方向に延伸する前記第4～第8のいずれかの発明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

提供する。
本発明の第11は、溶融押出後、一方向にのみ延伸した熱可塑性樹脂からなる層(b)の少なくとも片面に、少なくとも層(a)又は層(c)を塗工し、該塗工積層フィルムを前記延伸方向と直角方向に延伸し、次いで、塗工した層(a)又は層(c)と隣接した互いに異なる層構成単位を形成する層(a)又は層(c)から選ばれる層を、前記の塗工した層の上に塗工する前記第4～第8のいずれかの発明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

本発明の第12は、溶融押出された未延伸の熱可塑性樹脂からなる層(b)の少なくとも片面に層(a)及び層(c)を塗工した後、該塗工積層フィルムを走行方向及びこれと直角方向に同時に延伸する第4～第8のいずれかの発明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

本発明の第13は、溶融押出された未延伸の熱可塑性樹脂からなる層(b)の少なくとも片面に層(a)を塗工した後、該塗工積層フィルムを走行方向及びこれと直角方向に同時に延伸し、次いで層(c)を該塗工した層(a)の上に塗工する前記第4～第8のいずれかの発明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

本発明の第14は、溶融押出された層(b)への塗工と、塗工積層フィルムの延伸を一貫工程で行う前記第4～第13のいずれかの発明の延伸積層フィルムの製造方法を提供する。

【発明の効果】

[0 0 1 0]

【発明を実施するための最良の形態】

[0 0 1 1]

以下、詳細に本発明を説明する。

[0012]

以下、本発明に係わる前記層（a）を構成する材料について説明する。

以下、本発明に係わる前記層（a）を構成するポリカルボン酸系重合体であれば、特に制限
ポリカルボン酸系重合体（A）は、既存のポリカルボン酸系重合体に対する安
はないが、本発明のガスバリア性フィルムのガスバリア性、高温水蒸気や熱水に対する安
定性の観点から、原料としてのポリカルボン酸系重合体（A）は、それを単独でフィルム
に成形したときに、乾燥条件下（30℃、相対湿度0%）で測定した酸素透過係数が1.0

$0.0 \text{ cm}^3 (\text{S T P}) \cdot \mu \text{ m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下が好ましく、更には好ましくは $0.0 \text{ cm}^3 (\text{S T P}) \cdot \mu \text{ m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、最も好ましくは $1.0 \text{ cm}^3 (\text{S T P}) \cdot \mu \text{ m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下のものである。

[0.013]

ここでいう酸素透過係数は、例えば以下の方法で求めることができる。
 ポリカルボン酸系重合体（A）を水に溶解して10質量%の水溶液を調製する。次に調製した溶液をバーコーターを用いて、プラスチックからなる基材上にコーティング、乾燥することにより、厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ のポリカルボン酸系重合体層が形成されたコーティングフィルムを作成する。得られたコーティングフィルムを乾燥したときの30℃、相対湿度0%における酸素透過度を測定する。ここでプラスチック基材として、その酸素透過度が既知の任意のプラスチックフィルムを用いる。そして、得られたポリカルボン酸系重合体（A）のコーティングフィルムの酸素透過度が基材として用いたプラスチックフィルム単独の酸素透過度に対して、10分の1以下であれば、その酸素透過度の測定値が、ほぼポリカルボン酸系重合体（A）の層単独の酸素透過度と見なすことができる。

また得られた値は、厚さ $1 \mu\text{m}$ のポリカルボン酸系重合体 (A) の酸素透過度であるため、その値に $1 \mu\text{m}$ を乗じることにより、酸素透過係数に変換することができる。

[0 0 1 4]

〔10014〕
 本発明で用いるポリカルボン酸系重合体(A)は、既存のポリカルボン酸系重合体を用いることができるが、既存のポリカルボン酸系重合体とは、分子内に2個以上のカルボキシ基を有する重合体の総称である。具体的には、重合性単量体として、 α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を用いた単独重合体、単量体成分として、 α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなり、それらの少なくとも2種の共重合体、また α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と他のエチレン性不飽和単量体との共重合体、さらにアルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ペクチンなどの分子内にカルボキシ基を有する酸性多糖類を例示することができる。これらのポリカルボン酸系重合体(A)は、それぞれ単独で、又は少なくとも2種のポリカルボン酸系重合体(A)を混合して用いることができる。
 ここで α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸、クロトン酸等が代表的なものである。またそれらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、アルキルイタコネート類、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、スチレン等が代表的なものである。ポリカルボン酸系重合体(A)が α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類との共重合体の場合には、さらにケン化することにより、飽和カルボン酸ビニルエステル部分をビニルアルコールに変換して使用することができる。

[0015]

また、本発明のポリカルボン酸系重合体（A）が、 α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸とその他のエチレン性不飽和单量体との共重合体である場合には、本発明の延伸積層フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性、の観点から、その共重合組成は、 α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸单量体組成が60モル%以上であること組成は、 α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸ののみからなる重合体であることが好ましい。より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、最も好ましくは100モル%、即ち、ポリカルボン酸系重合体（A）が α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体であることが好ましい。さらにポリカルボン酸系重合体（A）が α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体の場合には、その好適な具体例は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸、クロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合性单量体の重合によって得られる重合体、及びそれらの混合物が挙げられる。より好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸から選ばれる、少なくとも1種の重合性单量体からなる単独重合体、共重合体、及び／又はそれらの混合物を用いることができる。最も好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、及びそれらの混合物を用いることができる。ポリ

カルボン酸系重合体（A）が α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体の重合体以外の例えは、酸性多糖類の場合には、アルギン酸を好ましく用いることができる。

【0016】

ポリカルボン酸系重合体（A）の数平均分子量については、特に限定されないが、フィルム形成性の観点で2,000~10,000,000の範囲であることが好ましく、さらには5,000~1,000,000であることが好ましい。

【0017】

本発明においては、層（a）は、ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）の組成物からなっている。公知の可塑剤から適宜選択して使用することが可能である。本発明で用いる可塑剤（B）としては、ポリアルコールが好ましく用いられる。可塑剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイドなどのグリコール類、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、エリトリトール、グリセリン、乳酸、脂肪酸などを例示することができる。これらは必要に応じて、混合物で用いてもよい。尚、これらの中、グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等が、延伸性とガスバリア性の観点から更に好ましい。可塑剤（B）は、ポリカルボン酸系重合体（A）と混合される。ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）との組成割合（混合割合）は、質量比でポリカルボン酸系重合体（A）/可塑剤（B）=99.9/0.1~70/30が、更には99/1~80/20が好ましい。特に好ましくは95/5~85/15である。可塑剤がこの範囲にあることにより延伸性とガスバリア性を両立することができる。層（a）中のポリカルボン酸系重合体（A）は、前記、層（c）中の多価金属化合物（C）と塩を生成して安定したガスバリア性を発現する。また、層（a）中に可塑剤（B）が存在することにより、熱可塑性樹脂からなる層（b）の延伸に、層（a）が追従し、ひいては層（c）の延伸を補助することになる。

【0018】

本発明に係わる前記多価金属化合物（C）を含む層（c）を構成する材料について説明する。

層（c）は、多価金属化合物（C）からなっている。多価金属化合物（C）は、金属イオンの価数が2以上の多価金属原子単体、及びその化合物である。本発明の延伸積層フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性、及び製造性の観点で多価金属化合物（C）は2価の金属化合物が好ましく用いられる。また、全ての層（a）及び層（c）の合計を基準として、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計（A_t）と多価金属化合物（C）の合計（C_t）の化学当量比（C_t/A_t）が0.2以上、更には0.5以上、1.0以下であることが好ましい。さらに、上記観点に加え、フィルムの成形性や透明性の観点から、0.8以上、5以下の範囲であることがより好ましい。

【0019】

多価金属の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属、アルミニウム等を挙げることができる。多価金属化合物の具体例としては、前記、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、無機酸塩、その他、多価金属のアンモニウム錯体や多価金属の2~4級アミン錯体とそれら錯体の炭酸塩や有機酸塩等が挙げられる。有機酸塩としては、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ステアリン酸塩、モノエチレン性不飽和カルボン酸塩等が挙げられる。無機酸塩としては、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等を挙げることができる。それ以外には多価金属のアルキルアルコキシド等を挙げることができる。

【0020】

また、本発明の延伸積層フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性を損なわない範囲で、一価の金属からなる金属化合物、例えばポリカルボン酸系重合体の

一価金属塩を混合して、又は含まれたまま用いることができる。一価の金属化合物の好ましい添加量は、前記の本発明では、延伸積層フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性の観点で、ポリカルボン酸系重合体（A）の、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以下である。一価の金属化合物は、部分的にポリカルボン酸系重合体の多価金属塩の分子中に含まれていてもよい。

[0 0 2 1]

【0021】 多価金属化合物（C）の形態は、特に限定されない。しかし後述するように、本発明の多価金属化合物（C）の一部、延伸積層フィルムを構成するシートやフィルムの中では、多価金属化合物（C）のカルボキシ基と塩を形成し、イオン結合を生成している。従って、本発明の延伸積層フィルムを構成する多層フィルム中にカルボン酸塩形成に関与しない多価金属化合物（C）が存在する場合には、フィルムの透明性の観点で多価金属化合物（C）は、粒状で、その粒径が小さい方が好ましい。また、後述するように本発明の延伸積層フィルムを構成する多層フィルムを作成するためのコーティング混合物を得る観点で多価金属化合物は粒状で、その粒径は小さい方が好ましい。多価金属化合物の平均粒径としては、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0022]

【0022】 本発明において層(c)を構成する多価金属化合物(C)は、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などで、塗料用に用いられている樹脂と共に好適に使用することができる。具体的には、アルキッド樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、セルロース系樹脂、天然樹脂等の樹脂を挙げることができる。尚、必要に応じて硬化剤を用いることができ、メラミン樹脂、ポリイソシアネート、ポリアミン等の公知の樹脂を挙げることができる。

[0023]

【0023】
 多価金属化合物（C）と前記樹脂の混合割合は、質量比で（C）／樹脂=1／100～10／1が好ましく、更に好ましくは1／10～5／1、最も好ましくは1／5～2／1である。この範囲にあることが、延伸成形性と酸素ガスバリア性を両立させると云う観点から好ましい。多価金属化合物（C）又は多価金属化合物（C）と樹脂の混合物からなる層（c）は、それらを溶媒中に分散又は溶解し、塗工により形成する。溶媒としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール等のアルコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘキサメチルベンゼン、ジエチルエーテル、ジオキサン、ブタン、シロキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を用いることができる。また、塗工液の性質を損なわない範囲で、柔軟剤、安定剤、膜形成剤、アンチプロッキング剤、界面活性剤等の添加剤を適宜添加することができる。

[0024]

【0024】 延伸積層フィルムにおける層(a)、及び層(c)の配置は、層(a)中のポリカルボン酸系重合体(A)のカルボキシ基と層(c)中の多価金属化合物(C)とのイオン結合生成のために、層(a)と層(c)が隣接した層構成単位、(a)/(c)を少なくとも1単位含む層構成であることが必要である。更に、層(a)と層(c)が隣接した層構成単位、(c)/(a)/(c)、或いは(c)/(a)/(c)を少なくとも1単位含む層構成であることが好ましい。

[0025]

【0025】
本発明の延伸積層フィルムは、前記、層(a)と層(c)の隣接した層構成単位を少なくとも1単位と熱可塑性樹脂からなる層(b)を有する積層体である。

層 (b) を構成する熱可塑性樹脂としては、種類は特に限定されないが、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチлен等である。

チルペンテン、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン系重合体やそれらの共重合体、及びその酸変性物、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール等の酢酸ビニル系共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族ポリエステル系重合体やその共重合体、ポリ ϵ -カプロラクトン、ポリヒドロキシブチリエステル系重合体やその共重合体、ナイロン-12共重合体、ナイロン-6,6共重合体、ナイロン-6、ナイロン-6,6共重合体、ナイロン-6、ナイロン-12、ナイロン-6,6共重合体などのポリアミド系重合体やその重合体、メタキシレンアジパミド・ナイロン-6共重合体などのポリアミド系重合体やその共重合体、ポリエーテルスルファン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイドなどのポリエーテル系重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化サイドなどのポリエーテル系重合体、ポリメビニル、ポリフッ化ビニリデン等の塩素系、及びフッ素系重合体やその共重合体、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメチルアクリレート、ポリアクリロニトリルなどのアクリル系重合体やその共重合体、ポリスチタクリレート、ポリアクリロニトリルなどのアクリル系重合体やその共重合体等を用いることができる。

いることができる。
熱可塑性樹脂からなる層（b）の熱可塑性樹脂は、必要に応じて、要求される機能により選ぶことができる。例えば、層（a）と層（c）の基材として用いたり、外層として耐候性層、シール層、または、中間層として、補強層、ガスバリア補助層として用いることなどが可能である。これらの中、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリアミド系重合体、ポリスチレン等が延伸成形性の点で好ましい。本発明の延伸積層フィルムにおいては、少なくとも層（a）、及び層（b）は延伸されていることが必要である。

[0026]

【0020】 本発明の延伸積層フィルムにおいては、熱可塑性樹脂からなる層(b)の片面、或いは両面に、接着剤を介し、或いは介することなしに、少なくとも層(a)又は層(c)が積層されている。積層される層の順序は、層(b)/層(a)/層(c)/...であっても層(b)を有し、層構成中に隣接する層(a)/層(c)の層構成単位を少なくとも1単位有する積層フィルムであることが必要である。また、積層フィルムの層構成中で層(b)は複数層であってもよい。また、前記、層(b)、層(a)及び層(c)の間、例えば、層(b)と層(a)の間、或いは層(b)と層(c)の間には、必要に応じて、接着剤、アンカー剤を用いることができる。層(c)の多価金属化合物(C)とともに用いる樹脂と同様な接着剤を用いることができる。

この様な層構成を有する本発明の積層フィルムは、少なくとも層(a)及び層(b)が各々面積延伸倍率で1.1~100、好ましくは、1.1~50、更に好ましくは1.1~25に延伸されている。層(a)と層(b)の面積延伸倍率は同じでも、異なっていてもよい。延伸は、一方向のみの延伸であっても、二軸延伸であっても差しつかえない。

本発明の延伸積層フィルムの厚さは、好みしくは1~200 μm 、更には5~100 μm 、最も好みしくは10~100 μm である。また、層(a)の厚さは、0.001~5 μm 、層(c)の厚さは、0.1~50 μm 、更には0.01~10 μm が好みしい。層(b)の厚さは、0.3~190 μm 、更には5~100 μm が好みしい。

[0027]

次に、本発明の延伸積層フィルムの製造方法について説明する。本発明で用いるホリカルボン酸系重合体（A）、可塑剤（B）、多価金属化合物（C）等の材料、これらの材料が具備すべき物性、材料間の量的関係については、前記延伸積層フィルムの項で説明したことが適用できる。

(a) と層 (c) が隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有する延伸積層フィルムを与えるものである。

[00281]

【0028】 ポリカルボン酸系重合体（A）として、ポリアクリル酸（PAA）を用いた例によって、本発明の延伸積層フィルムの製造方法を説明するが、本発明がこれに限定されるものではない。

ポリアクリル酸 (PAA) を蒸留水で希釈し、PAAの、例えば5質量%水溶液を調製する。得られたポリアクリル酸水溶液、例えば90質量部に対して、可塑剤 (B) としてグリセリン5質量%水溶液を10質量部混合し、攪拌し、PAAとグリセリンとの混合物水溶液を調製する。得られたPAAとグリセリンの混合物水溶液をコーティング法によりシート (厚さ250μm) の片面又は両面に塗布し、温度、室温～90℃、時間10秒～60分、例えば70℃、30秒で乾燥し、乾燥後の厚みが、例えば1μmになるように塗工し、PETシートにPAAと可塑剤からなる組成物を積層した積層体を得る。

ここで云うコーティング法とは、ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）の混合物の分散液、又は溶液、或いは多価金属化合物（C）と樹脂の混合分散液、又は溶液をグリビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ディップコーティング、またはダイコーティング、エアナイフコーティング、マイヤーバー、刷毛等で熱可塑性樹脂からなる層（b）の表面に塗工する方法、懸濁液、または溶液をスプレー等で噴霧する方法、或いは浸漬法を含む塗工を云う。

本発明においては、積層すべき材料が溶液、或いは分散液の形態をとるので、積層は塗工により行われることが好ましい。

[0029]

一方、多価金属化合物（C）として酸化亜鉛微粒子とポリエステル系樹脂の混合分散液（不揮発分33%、溶媒トルエン/MEK）100質量部に対し、硬化剤（ポリイソシアネート）を好ましくは0～15質量部、更に好ましくは2～10質量部混合した多価金属化合物を含む混合液を調製する。この酸化亜鉛混合液を、前記PETシートのPAAとグリセリンとの混合物を塗工し、乾燥した塗工面に、卓上コーティング用いて塗工し、温度、室温～90℃、時間、10秒～60分、例えば、70℃、30秒で乾燥し、乾燥後の厚みが約 $1\mu\text{m}$ になるように塗布する。ここで、酸化亜鉛微粒子と樹脂の混合分散液の酸化亜鉛/樹脂混合比は、1/100～10/1である。上記塗膜中の亜鉛（Zn）量はPAAのカルボキシ基に対して0.2化学当量以上である。

[0 0 3 0]

この様にして未延伸非晶ポリエチレンテレフタレート層 (b) / PAAとグリセリンの混合物層 (a) / 酸化亜鉛微粒子とポリエステル系樹脂層 (c) からなる塗工された積層シートが得られる。次いで、この塗工された積層シートを、好ましくは温度20~180℃、更には40~120℃で1軸、或いは2軸延伸して延伸積層フィルムが得られる。面積延伸倍率は、好ましくは1.1~100の範囲、更に好ましくは、1.1~50倍の範囲、最も好ましくは1.1~25倍である。延伸は、テンター延伸機、インフレーション型、最も好ましくは1.1~25倍である。延伸は、テンター延伸機、インフレーション延伸機等の機器により行われる。延伸の際、温度20~180℃の範囲、更には40~120℃で1軸、或いは同時軸延伸（加熱延伸）を行うと延伸積層フィルムの単位時間の生産性が向上し好ましい。

[0 0 3 1]

ここで、少なくとも層 (a) 又は層 (c) を、熱可塑性樹脂からなる層 (b) の片面に積層 (塗工) する工程で、層 (b) は既に一つの方向に延伸されたものであってもよいし、未延伸のものであってもよい。但し、最終製品の段階では、層 (a) と層 (c) が隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有し、延伸する工程で、少なくとも層 (a) と層 (b) が、好ましくは面積延伸倍率 1. 1 ~ 100 に延伸されていることが必要である。前記の例は、熱可塑性樹脂からなる層 (b) が、未延伸非晶ポリエチレンテレフタレートの層の場合を例示した。層 (b) への塗工の順序は、層 (a) が先であっても、層 (c) が先

であってもよい。本発明において、層(a)及び層(c)の積層は、これらの層原料が溶液状、或いは分散溶液の状態であることが多いので塗工により行われることが好ましい。

[0032]

本発明の製造方法において、好ましく用いられる下記の実施態様がある。

第1の実施態様は、層(b)に層(a)を塗工した面に、層(c)を塗工した面に、層(b)に層(c)を塗工した面に、層(a)を塗工した後、該積層フィルムを延伸する延伸積層フィルムの製造方法である。この方法は、層(b)が延伸、未延伸フィルム間に関わりなく、層(a)と層(c)の隣接する1単位の層構成を有する積層体が形成された後、延伸され延伸積層フィルムを与える。

た後、延伸され延伸積層フィルムを有する。
第2の実施態様は、少なくとも層(a)又は層(c)を、溶融押出された未延伸の熱可塑性樹脂からなる層(b)の少なくとも片面に塗工し、該塗工積層フィルムを一方的に延伸し、次いで、塗工した層(a)又は層(c)と隣接した互いに異なる層構成単位を形成する層(a)と層(c)から選ばれる層を、前記塗工した層の上に塗工し、前記延伸方向と直角方向に延伸する延伸積層フィルムの製造方法である。この方法は、溶融押出された未延伸層(b)に、層(a)又は層(c)の塗工、及び延伸を交互に行う方法であり、フィルムの製膜と塗工を一貫して行う実施態様である。

[0 0 3 3]

第3の実施態様は、溶融押出後、一方向にのみ延伸した熱可塑性樹脂からなる層（b）の少なくとも片面に、少なくとも層（a）を塗工し、該塗工積層フィルムを前記延伸方向と直角方向に延伸し、次いで、塗工した層（a）又は層（c）と隣接した互いに異なる層構成単位を形成する層（a）と層（c）から選ばれる層を、前記の塗工した層の上に塗工する延伸積層フィルムの製造方法である。具体例として、溶融押出後、一方向にのみ延伸した層（b）に、層（c）と層（a）をこの順序で逐次塗工し、前記延伸方向と直角方向に延伸する。次いで、逐次塗工された層（a）の上に層（c）を塗工する。この場合、後から塗工した層（c）は、延伸されていなくともよい。フィルムの製膜と塗工を一貫して行う実施態様である。

行う実施態様である。

第4の実施態様は、溶融押出された未延伸の熱可塑性樹脂からなる層(b)の少なくとも片面に層(a)及び層(c)を逐次塗工した後、該塗工積層フィルムを走行方向及びこれと直角方向に同時に延伸する前記延伸積層フィルムの製造方法であり、フィルムの製膜と塗工を一貫して行う実施態様である。

と塗工を一貫して行う実施態様である。
第5の実施態様は、溶融押出された未延伸の熱可塑性樹脂からなる層(b)の少なくとも片面に層(a)を塗工した後、該塗工積層フィルムを走行方向及びこれと直角方向に同時に延伸し、次いで層(c)を前記の塗工した層(a)の上に塗工する前記延伸積層フィルムの製造方法であり、フィルムの製膜と塗工を一貫して行う実施態様である。

ルムの製造方法であり、フィルムの製膜と塗工と延伸工程を組み合わせたものである。以上のように本発明の延伸積層フィルムの製造方法は、フィルムの製膜、塗工、延伸工程を別々に行う製造方法の他に、溶融押出された層(b)への塗工と、塗工積層フィルムの延伸を一貫工程で行う延伸積層フィルムの製造方法を含むものである。

前記、各製造方法では、フィルムの製膜、塗工、延伸の各段階を連続して製造するインラインコート方式で生産してもよいし、上記の特定の段階で中間品として確保し、以降の工程に任意のときに組み込むオフライン形式のいずれに適用してもよい。.

10034

上記のインラインコート方式（フィルム製膜・塗工一貫工程）の利点としては、以下の点を挙げることができる。

- 塗工する熱可塑性樹脂フィルムが湿度の影響を受けやすい材質（例えば、ナイロンなど）の場合は、オフラインで製膜と塗工に時間差があると、その間にフィルムが吸湿し、水分による塗工後の外観不良を起こし易いが、インラインで製膜と同時に塗工を行えば、時間差が無くなるのでこの様なトラブルが解消する。
- 塗工する熱可塑性樹脂フィルムは、通常約4～6m幅に製膜後、1～2mmにスリットされ塗工に供するが、製膜フィルムには幅方向に収縮性等の物性差が生じ、フィルム

の取り位置により、塗工時の乾燥工程で収縮差が生じるため、フィルムの安定走行が損なわれる。インライン方式では延伸前に塗工すればこの様な問題は回避できる。

3. 多価金属化合物からなる層(c)からのイオン供給で酸素ガスバリア性を発現させて、塗工してから延伸するインライン方式では、オフラインでの製法と比較して塗工の厚みを1桁以上薄くでき、その結果、速やかにバリアー性能の発現ができる。

4. インラインでフィルムの製膜と塗工までを一貫して行うことにより、生産性の向上とコストダウンが可能となる。

【0035】

このようにして得られる延伸積層フィルムの酸素透過度は、30℃、相対湿度80%の条件で $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、更に好ましくは、 $500 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、特に好ましくは $100 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である。

【0036】

本発明の延伸積層フィルムは、任意のプラスチックフィルムと、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、押出ラミネート法等の公知のラミネート法により貼り合わせて使用することができる。積層材料構成を任意に選択することにより、易開封性、易引裂性、収縮性、電子レンジ適性、紫外線遮断性、意匠性等を付与して用いることができる。本発明の延伸積層フィルムは、酸素等の影響により、劣化を受けやすい、食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、包装容器として適している。さらに長期にわたる安定した酸素ガスバリア性能が必要で、且つボイル、レトルト殺菌等の高温热水条件下での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用することができる。ボイル、件下での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用することができる。ボイル、レトルト殺菌等高温热水条件下での処理を必要とする物品の具体例としては、例えばカレーハヤシ、パスタソースなどの調味食品、中華料理の素などの合わせ調味料、ベビーフード、米飯、おかゆ、オープントースター及び電子レンジ用調理済み食品、スープ類、デザート類、農畜産加工品など、農産加工品については、じゃがいも、サツマイモ、トウモロコシ、栗、豆類等の穀物やアスパラガス、ブロッコリー、キャベツ、タケノコ、トマトなどの野菜類、大根、人参、山芋、ゴボウ、レンコンなどの根菜類、キノコ類、リンドウやパインアップルなどの果物類などレトルトやボイル殺菌処理をかけて加熱調理を行うような食品が挙げられる。畜産加工品としては、ソーセージやハムなどが挙げられる。

また一方で本発明の延伸積層フィルムは、塗工層自体も延伸されるので、塗工厚さの均一化、薄膜化ができ、性能、生産コストの面で安定的な操業が可能となる。

【0037】

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

酸素透過度の評価方法

酸素透過度の測定は、試料により、下記方法に依った。

酸素透過度は、Modern Control社製酸素透過試験器OXTRAN™ 2 / 20を用いて測定した。測定方法は、JIS K-7126、B法(等圧法)、及びA / 20を用いて測定した。測定方法は、(1) 延伸成形フィルムについては、温度30℃、STM D3985-81に準拠し、(2) ポリアクリル酸については、温度 30°C 、相対湿度80% (80% (RH) と記載することもある) の条件で測定し、単位 $\text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ で表記し、(3) ポリカルボン酸の厚さを乗じることにより酸素30℃、相対湿度0%の条件下で測定し、ポリカルボン酸の厚さを乗じることにより酸素透過係数に変換し、単位 $\text{cm}^3 (\text{STP}) \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ で表記した。ここで(S T P)は酸素の体積を規定するための標準条件(0℃、1気圧)を意味する。

コート層の亀裂の評価

積層フィルムを 50 cm 四方切り出し、切り出した積層フィルムの任意の5箇所を観察対象の試料とした。剃刀又はミクロトームを用いて、試料のフィルム平面に垂直な方向に切断し、切断面を走査型電子顕微鏡で観察する。走査型電子顕微鏡は、例として日立製作所製、S800形を用い、加速電圧 $3.0 \sim 20 \text{ keV}$ 、観測倍率5000倍から500倍を用いた。

00倍で観察する。コート層を観察し、コート層の切斷（亀裂）部分の有無を観察した。
4箇所以上の観察資料に亀裂が認められない場合、「亀裂なし」とした。

100381

(製造例 1)

(装置例 1)
以下のようにコーティング溶液 1 (接着剤塗工液) を調製した。
市販のポリエステル系接着剤(三井武田ケミカル(株)商品名タケラックA525)及びイソシアネート系硬化剤(三井武田ケミカル(株)商品名タケネートA52)を、質量比で 9 : 1 で混合し、これを酢酸エチルにより固形分が 5 質量% になるように希釀した塗工液を作成した。

(製造例 2)

(製造例2) 以下のようにコーティング溶液2(ポリアクリル酸と可塑剤の塗工液)を調製した。市販のポリアクリル酸(東亜合成(株) 製、商品名アロン10H)100質量部(固体分25質量%)に対し、水酸化ナトリウム(和光純薬(株) 製)、0.28質量部を加えて中和度2モル%の部分中和水溶液を調製し、これを水とイソプロピルアルコールの質量比9:1の混合液により、固体分が3質量%になるように希釈した。この水溶液に、グリセリン3質量%水溶液を、ポリアクリル酸3質量%水溶液の90質量部に対し、10質量部添加した塗工液を作成した。尚、用いたポリアクリル酸の酸素透過係数は、 $50 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ (30°C、相対湿度0%)であった。

(製造例 3)

(製造例3) 以下のようにコーティング溶液3(多価金属化合物の塗工液)を調製した。
市販の酸化亜鉛超微粒子含有塗料(住友大阪セメント(株)商品名ZR133)100質量部に対し、イソシアネート系硬化剤(住友大阪セメント(株))5質量部混合し、これをトルエン/メチルエチルケトンの質量比4:1の混合溶剤により、固形分が20質量%になるように希釀した塗工液を作成した。

[0039]

尚、以下に、実施例、比較例、参考例を示し、その評価結果を、表1-1及び表1-2に示した。表中のdは製造例1の接着剤塗工液、aは製造例2のポリアクリル酸とグリセリンの塗工液、cは製造例3の酸化亜鉛超微粒子含有塗工液を表す。酸素透過度は、30℃、相対湿度80%で測定し、単位は $\text{cm}^3 \text{ (S T P)} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ である。

[0040]

(審施例 1)

(実施例1) PET樹脂(東洋紡績(株)製、商品名:ユニペットRT-580)を270~300°C Tダイ方式にて溶融押出し、15°Cの冷却ロールで冷却して厚さ120μmの未延伸フィルムを製膜し、この未延伸フィルムを周速の異なる87°Cの一対のロール間で、縦方向(フィルム走行方向)に3倍延伸した。次いで、この一軸延伸フィルム上に、前記した製造例1及び2で得たコーティング溶液を、1、2の順番にそれぞれ、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥したのち、テンター((株)市金製)で120°Cの炉内で横方向(フィルム走行方向と垂直方向)に3倍延伸した。ついでこの二軸延伸フィルム上に前記の製造例3で得たコーティング溶液を、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥して厚さ約14μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム(各層の厚さ、PET/d/a/c=13/0.1/0.3/1μm)を得た。

(实施例 2)

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ120μmの未延伸ノイルムを製膜し、実施例1と同じ条件で縦方向に3倍延伸した。次いで、この一軸延伸フィルム上に、前記した製造例1～3で得たコーティング溶液を、1、2、3の順番にそれぞれ、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥したのち、テンター((株)市金製)で120℃の炉内で横方向(フィルム走行方向と垂直方向)に3倍延伸して、厚さ約14μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム(各層の厚さ、PET/d/a/c=13/0.1/0.1/0.1)を得た。

$3/1\mu\text{m}$ ）を得た。

【0041】

（実施例3）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムに前記した製造例1で得たコーティング溶液をオフセットグラビア方式で塗工・乾燥したのち、周速の異なる 87°C の一対のロール間で、縦方向（フィルム走行方向）に3倍延伸した。次いで、この一軸延伸フィルム上に、前記の製造例2で得たコーティング溶液を、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥したのち、テンター（(株)市金製）で 120°C の炉内で横方向（フィルム走行方向と垂直方向）に3倍延伸した。ついでこの二軸延伸フィルム上に前記の製造例3で得たコーティング溶液を、オフセットグラビア方式で塗工・乾燥して厚さ約 $14\mu\text{m}$ の面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/d/a/c = $13/0.1/0.3/1\mu\text{m}$ ）を得た。

（実施例4）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムに前記製造例1で得たコーティング溶液をオフセットグラビア方式で塗工・乾燥したのち、周速の異なる 87°C の一対のロール間で、縦方向（フィルム走行方向）に3倍延伸した。次いで、この一軸延伸フィルム上に、前記した製造例2及び3で得たコーティング溶液を、2、3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工、乾燥したのち、テンター（(株)市金製）で 120°C の炉内で横方向（フィルム走行方向と垂直方向）に3倍延伸して厚さ約 $14\mu\text{m}$ の面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/d/a/c = $13/0.1/0.3/1\mu\text{m}$ ）を得た。

【0042】

（実施例5）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムに前記した製造例1及び2で得たコーティング溶液を、1、2の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工・乾燥したのち、周速の異なる 87°C の一対のロール間で、縦方向（フィルム走行方向）に3倍延伸した。次いで、この一軸延伸フィルム上に、前記の製造例3で得たコーティング溶液を、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥したのち、テンター（(株)市金製）で 120°C の炉内で横方向（フィルム走行方向と垂直方向）に3倍延伸して厚さ約 $14\mu\text{m}$ の面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/d/a/c = $13/0.1/0.1/1\mu\text{m}$ ）を得た。

（実施例6）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムに前記の製造例1及び2で得たコーティング溶液を、1、2の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工・乾燥したのち、テンター（東芝機械（株）製）で 120°C の炉内で縦方向及び横方向（フィルム走行方向及び垂直方向）に各々3倍同時二軸延伸した。ついでこの二軸延伸フィルム上に前記の製造例3で得たコーティング溶液を、オフセットグラビア方式で塗工・乾燥して、厚さ $14\mu\text{m}$ の面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/d/a/c = $13/0.1/0.1/1\mu\text{m}$ ）を得た。

【0043】

（実施例7）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムに前記の製造例1～3で得たコーティング溶液を、1、2及び3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工・乾燥したのち、テンター（東芝機械（株）製）で 120°C の炉内で縦方向及び横方向（フィルム走行方向及び垂直方向）に各々3倍に同時に二軸延伸して、厚さ約 $14\mu\text{m}$ の面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/d/a/c = $13/0.1/0.1/0.5\mu\text{m}$ ）を得た。

（実施例8）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸フィル

ムを製膜した。この未延伸フィルムに前記した製造例1～3で得たコーティング溶液を、1、2、及び3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工・乾燥したのち、フィルムを巻き取った。その後この塗エロールをテンター（東芝灘機（株）製）に持込み、120℃の炉内で縦方向及び横方向（フィルム走行方向及び垂直方向）に各々3倍に同時二軸延伸して、厚さ約14μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/d/a/c=13/0.1/0.1/0.5μm）を得た。

【0044】

（実施例9）

実施例7のPET樹脂フィルムの代わりにナイロン樹脂（ユニチカ（株）製、商品名：A1030BRT）を220～240℃でTダイ方式にて溶融押出し、15℃の冷却ロールで冷却して得た厚さ140μmの未延伸フィルムを用いたこと以外は、実施例7と同様の方法で、厚さ約16μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、Ny/d/a/c=15/0.1/0.3/1μm）を得た。

（実施例10）

実施例7のPET樹脂フィルムの代わりにポリプロピレン樹脂（住友化学（株）製、商品名：ノープレンFK145）（OPPと省略することもある）を140～160℃でTダイ方式にて溶融押出し、15℃の冷却ロールで冷却して、厚さ180μmの未延伸フィルムを用いたこと以外は、実施例7と同様の方法で、厚さ約21μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、OPP/d/a/c=20/0.1/0.1/0.5μm）を得た。

【0045】

前記実施例1～10の方法により得られた二軸延伸積層フィルムは、コート層の亀裂がなく、酸素ガス透過度が $2.0 \sim 30 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ （30℃、相対湿度80%）と後記の参考例1、2、3、及び8の方法により得られたフィルムよりは酸素ガスバリア性に優れていた。また実施例1～7、9、10はインラインコーティング法で、一貫塗工後の加熱・延伸を行ったことにより、この製造方法の単位時間当たりの生産性は非常に高かった。

【0046】

（実施例11）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ120μmの未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムを周速の異なる87℃の一対のロール間で、縦方向（フィルム走行方向）に3倍延伸した。次いで、この一軸延伸フィルム上に、前記の製造例2及び3で得たコーティング溶液を、2、3の順番にそれぞれ、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥したのち、テンター（（株）市金製）で120℃の炉内で横方向（フィルム走行方向と垂直方向）に3倍延伸して、厚さ約14μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/a/c=13/0.3/1μm）を得た。

（実施例12）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ120μmの未延伸フィルムを製膜した。次いでこの未延伸フィルムに前記の製造例2で得たコーティング溶液をオフセットグラビア方式で塗工・乾燥したのち、この未延伸フィルムを周速の異なる87℃の一対のロール間で、縦方向（フィルム走行方向）に3倍延伸した。次いで、この一軸延伸フィルム上に、前記の製造例3で得たコーティング溶液を、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥したのち、テンター（（株）市金製）で120℃の炉内で横方向（フィルム走行方向と垂直方向）に3倍延伸して、厚さ約14μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/a/c=13/0.1/1μm）を得た。

【0047】

（実施例13）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ120μmの未延伸フィルムを製膜した。次いでこの未延伸フィルムに前記の製造例2及び3で得たコーティング溶液を、2、3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工・乾燥したのち、テンター（

東芝機械（株）製）で120℃の炉内で縦方向及び横方向（フィルム走行方向及び垂直方向）に各々3倍に同時二軸延伸して厚さ約14μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/a/c=13/0.1/0.5μm）を得た。

（実施例14）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ120μmの未延伸フィルムを製膜した。次いでこの未延伸フィルムに前記した製造例2及び3で得たコーティング溶液を、2、3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工・乾燥したのち、フィルムを巻き取った。その後この塗工ロールをテンター（東芝機械（株）製）に持ち込み、120℃の炉内で縦方向及び横方向（フィルム走行方向と垂直方向）に各々3倍に同時二軸延伸して厚さ約14μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/a/c=13/0.1/0.5μm）を得た。

【0048】

前記実施例11～14の方法により得られた二軸延伸積層フィルムは、コート層の亀裂がなく、酸素ガス透過度が $2.0 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ （30℃、相対湿度80%）と参考例4、9の方法より酸素ガスバリア性に優れていた。また実施例11～13はインラインコーティング法で、塗工後の加熱・延伸を行ったことにより、この製造方法の単位時間当たりの生産性は非常に高かった。

【0049】

（実施例15）

製造例1のコーティング溶液（接着剤塗工液）を製造例3のコーティング溶液（多価金属化合物の塗工液）に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、PET樹脂層／多価金属層／（PAA+可塑剤）層／多価金属層の層構成を有する厚さ約15μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/c/a/c=13/1/0.3/1μm）を得た。

（実施例16）

製造例1のコーティング溶液（接着剤塗工液）を製造例3のコーティング溶液（多価金属化合物の塗工液）に置き換えた以外は、実施例2と同様にして、PET樹脂層／多価金属層／（PAA+可塑剤）層／多価金属層の層構成を有する厚さ約15μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/c/a/c=13/1/0.3/1μm）を得た。

（実施例17）

製造例1のコーティング溶液（接着剤塗工液）を製造例3のコーティング溶液（多価金属化合物の塗工液）に置き換えた以外は、実施例3と同様にして、PET樹脂層／多価金属層／（PAA+可塑剤）層／多価金属層の層構成を有する厚さ約15μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/c/a/c=13/0.5/0.3/1μm）を得た。

（実施例18）

製造例1のコーティング溶液（接着剤塗工液）を製造例3のコーティング溶液（多価金属化合物の塗工液）に置き換えた以外は、実施例4と同様にして、PET樹脂層／多価金属層／（PAA+可塑剤）層／多価金属層の層構成を有する厚さ約15μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/c/a/c=13/0.5/0.3/1μm）を得た。

【0050】

（実施例19）

製造例1のコーティング溶液（接着剤塗工液）を製造例3のコーティング溶液（多価金属化合物の塗工液）に置き換えた以外は、実施例5と同様にして、PET樹脂層／多価金属層／（PAA+可塑剤）層／多価金属層の層構成を有する厚さ約15μmの面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/c/a/c=13/0.5/0.1/1μm）を得た。

（実施例20）

製造例1のコーティング溶液（接着剤塗工液）を製造例3のコーティング溶液（多価金属化合物の塗工液）に置き換えた以外は、実施例6と同様にして、PET樹脂層／多価金属層／（PAA+可塑剤）層／多価金属層の層構成を有する厚さ約 $15\mu\text{m}$ の面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/c/a/c=13/0.5/0.1/1μm）を得た。

(実施例 2 1)

(実施例21)
製造例1のコーティング溶液(接着剤塗工液)を製造例3のコーティング溶液(多価金属化合物の塗工液)に置き換えた以外は、実施例7と同様にして、PET樹脂層／多価金属層／(PAA+可塑剤)層／多価金属層の層構成を有する厚さ約 $14\mu\text{m}$ の面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム(各層の厚さ、PET/c/a/c=13/0.5/0.1/0.5μm)を得た。

(实施例 2 2)

(実施例22)
製造例1のコーティング溶液(接着剤塗工液)を製造例3のコーティング溶液(多価金属化合物の塗工液)に置き換えた以外は、実施例8と同様にして、PET樹脂層／多価金属層／(PAA+可塑剤)層／多価金属層の層構成を有する厚さ約 $14\mu\text{m}$ の面積延伸倍率9の二軸延伸積層フィルム(各層の厚さ、PET/c/a/c=13/0.5/0.1/0.5μm)を得た。

[0 0 5 1]

前記実施例15～22の方法により得られた二軸延伸積層フィルムは、コート層の電表がなく、酸素ガス透過度が $2.0 \text{ cm}^3 (\text{S T P}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ (30°C 、相対湿度80%)と参考例5、6、7、10の方法より酸素ガスパリア性に優れていた。また実施例15～21はインラインコーティング法で、塗工後の加熱・延伸を行ったことにより、この製造方法の単位時間当たりの生産性は非常に高かった。

[0052]

(参考例 1)

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸ノイルムを製膜した。この未延伸フィルムを周速の異なる 87°C の一対のロール間で、縦方向(フィルム走行方向)に3倍延伸した。次いで、この一軸延伸フィルム上に、前記した製造例1で得たコーティング溶液(接着剤塗工液)を、オフセツトグラビア方式で塗工、乾燥して厚さ $120\mu\text{m}$ の二軸延伸コーティングPETフィルム(各層の厚さ、 $\text{PET}/d/a/c = 14/\mu\text{m}$ 、 $d/a/c = 13/0.1/0.3/1\mu\text{m}$)を得た。

[0053]

(参考例 2)

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ120μmの未延伸ノイルムを製膜した。この未延伸フィルムに前記した製造例1で得たコーティング溶液を、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥したのち、東芝機械(株)製のテンターで120℃の炉内に縦方向及び横方向(フィルム走行方向及び垂直方向)に各々3倍、同時二軸延伸した。次いでこの二軸延伸フィルム上に、前記の製造例2及び3で得たコーティング溶液を、2次いでこの二軸延伸フィルム上に、前記の製造例2及び3で得たコーティング溶液を、2、3の順番にそれぞれ、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥して、厚さ約14μmの二軸延伸コーティングPETフィルム(各層の厚さ、PET/d/a/c=13/0.1/0.3/1μm)を得た。

(参考例 3)

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ120μmの未延伸ノイルムを製膜した。この未延伸フィルムを、東芝機械(株)製のテンターで120℃の炉内で縦方向及び横方向(フィルム走行方向及び垂直方向)に各々3倍、同時二軸延伸した。次いで、この二軸延伸フィルム上に、前記の製造例1~3で得たコーティング溶液を、1、2、3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工、乾燥して厚さ約14μmの二軸延伸

コーティングP E Tフィルム（各層の厚さ、P E T / d / a / c = 1 3 / 0. 1 / 0. 3 / 1 μm）を得た。

[0054]

(参考例 4)

(参考例 5)

(参考例 3) 実施例 1と同じP E T樹脂を実施例 1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムを周速の異なる 87°C の一対のロール間で、縦方向(フィルム走行方向)に3倍延伸した。次いで、この一軸延伸フィルム上に、前記の製造例3で得たコーティング溶液を、オフセットグラビア方式で塗工、乾燥したのち、(株)市金製のテンターで 120°C の炉内で横方向[フィルム走行方向と垂直方向]に3倍延伸した。ついで、この二軸延伸フィルムに、前記の製造例 2 及び 3 で得たコーティング溶液を、2、3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工、乾燥して、厚さ約 $15\mu\text{m}$ の二軸延伸コーティングP E Tフィルム(各層の厚さ、P E T/c/a/c = 13/1/0.3 / 1 μm)を得た。

[0055]

(参考例 6)

(参考例6)
実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ120μmの未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムを、東芝機械(株)製のテンターで120℃の炉内で縦方向及び横方向(フィルム走行方向及び垂直方向)に各々3倍、同時二軸延伸した。次いで、この二軸延伸フィルム上に、前記の製造例2及び3で得たコーティング溶液を、2、3、2の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工、乾燥して厚さ約15μmの二軸延伸コーティングPETフィルム(各層の厚さ、PET/a/c/a=13/0.3/1/0.3μm)を得た。

(参考例 7)

(参考例1) 実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ120μmの未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムを、東芝機械(株)製のテンターで120℃の炉内で縦方向及び横方向(フィルム走行方向及び垂直方向)に各々3倍、同時二軸延伸した。次いで、この二軸延伸フィルム上に、前記の製造例2及び3で得たコーティング溶液を、3、2、3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工、乾燥して厚さ約15μmの二軸延伸コーティングPETフィルム(各層の厚さ、PET/c/a/c=13/1/0.3/1μm)を得た。

(参考例 8)

(参考例8)
実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムを、東芝機械(株)製のテンターで 120°C の炉内で継方向及び横方向(フィルム走行方向及び垂直方向)に各々3倍に同時二軸延伸して巻き取った。次いで、この二軸延伸フィルムをコーティングラインに持ち込み、前記の製造例1、2、3で得たコーティング溶液を、1、2、3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工、乾燥して厚さ約 $14\mu\text{m}$ の二軸延伸コーティングPETフィルム(各層の厚さ、 $\text{PET/d/a/c} = 13/0.1/0.3/1\mu\text{m}$)を得た。

(参考例 9)

(参考例 1) 実施例 1 と同じ PET 樹脂を実施例 1 と同様に押出し、厚さ 120 μm の未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムを、東芝機械(株)製のテンターで 120 ℃ の炉内で綫方向及び横方向(フィルム走行方向及び垂直方向)に各々 3 倍に同時二軸延伸して巻き取った。次いで、この二軸延伸フィルムをコーティングラインに持ち込み、前記の製造例 2

及び3で得たコーティング溶液を、2、3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工、乾燥して厚さ約 $14\mu\text{m}$ の二軸延伸コーティングPETフィルム（各層の厚さ、PET/a/c = 13/0.3/1 μm ）を得た。

【0056】

（参考例10）

実施例1と同じPET樹脂を実施例1と同様に押出し、厚さ $120\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを製膜した。この未延伸フィルムを、東芝機械（株）製のテンターで 120°C の炉内で縦方向及び横方向（フィルム走行方向及び垂直方向）に各々3倍、同時二軸延伸して巻き取った。次いで、この二軸延伸フィルムをコーティングラインに持ち込み、前記の製造例2及び3で得たコーティング溶液を、3、2、3の順にそれぞれオフセットグラビア方式で塗工、乾燥して厚さ約 $14\mu\text{m}$ の二軸延伸コーティングPETフィルム（各層の厚さ、PET/c/a/c = 13/1/0.3/1 μm ）を得た。

上記参考例1～10の方法により得られた二軸延伸コーティングフィルムは、コート層の亀裂がなく、ポリアクリル酸は延伸されていないが、酸素ガス透過度が $10 \sim 20\text{cm}^3(\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ (30°C 、相対湿度80%) と酸素ガスバリア性に優れていた。また参考例1～7はインラインコーティング法で、塗工後の加熱・延伸を行つたことにより、この製造方法の単位時間当たりの生産性は非常に高かった。

【0057】

（比較例1）

製造例2（ポリアクリル酸と可塑剤の塗工液）において、グリセリンの添加量をポリアクリル酸3質量%水溶液65質量部に対して、グリセリン3質量%水溶液を35質量部添加した以外は、実施例12と同様にして、厚さ約 $14\mu\text{m}$ の二軸延伸コーティングPETフィルムを得た。この方法により得られた二軸延伸コーティングPETフィルム（各層の厚さ、PET/a/c = 13/0.1/1 μm ）は、コート層の亀裂はないがグリセリン添加量が多いため、酸素ガス透過度が $1200\text{cm}^3(\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ と劣化した。

（比較例2）

製造例1～3で得たコーティング溶液の塗工順序を2、1、3とする以外は、実施例2と同様に2軸延伸積層フィルム（各層の厚さ、PET/a/d/c = 13/0.3/0.1/1 μm ）を作成した。この場合、層（a）と層（c）は隣接していない。この延伸積層フィルムの酸素透過度は、 $1500\text{cm}^3(\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ であった。

【0058】

表1-1

【表1-1】

熱可塑性樹脂層 (b)	塗工延伸プロセス順序				延伸前／乾燥後 厚み μm			層aの延伸 の有無	コート層亀裂 酸素透過度	備考
	塗工	延伸	塗工	延伸	塗工	層a	層c			
実施例1 PET 無し 縦 d/a	無し 縦 d/a/c	横 c	無し 1/0.3	1	有り	無し	2.0	インライン		
実施例2 PET 無し 縦 d/a/c	横 a	横 c	無し 1/0.3	3/1	有り	無し	2.0	インライン		
実施例3 PET d 縦 a	横 a/c	横 c	無し 1/0.3	1	有り	無し	2.0	インライン		
実施例4 PET d 縦 c	横 a/c	横 c	無し 1/0.1	3/1	有り	無し	2.0	インライン		
実施例5 PET d/a 縦 c	横 a/c	横 c	無し 1/0.1	3/1	有り	無し	2.0	インライン		
実施例6 PET d/a 同時2軸 c	横 a/c	横 c	無し 1/0.1	1	有り	無し	2.0	インライン		
実施例7 PET d/a/c 同時2軸 無し	無し	無し	無し 1/0.1	5/0.5	有り	無し	2.0	インライン		
実施例8 PET d/a/c 卷き取り 無し	無し	無し	無し 1/0.1	5/0.5	有り	無し	2.0	オフライン		
実施例9 Ny d/a/c 同時2軸 無し	無し	無し	無し 1/0.1	5/0.5	有り	無し	30	インライン		
実施例10 PP d/a/c 同時2軸 無し	無し	無し	無し 1/0.1	5/0.5	有り	無し	2.0	インライン		
実施例11 PET 無し 縦 a/c	横 c	横 c	無し 1/0.3	3/1	有り	無し	2.0	インライン		
実施例12 PET a 縦 c	横 c	横 c	無し 1/0.1	3/1	有り	無し	2.0	インライン		
実施例13 PET a/c 同時2軸 無し	無し	無し	無し 1/0.1	5/0.5	有り	無し	2.0	オフライン		
実施例14 PET a/c 卷き取り 無し	無し	無し	無し 1/0.1	5/0.5	有り	無し	2.0	インライン		
実施例15 PET 無し 縦 c/a	横 c	横 c	無し 1/0.3	4/2	有り	無し	2.0	インライン		
実施例16 PET 無し 縦 c/a/c	横 c	横 c	無し 1/0.3	6/2	有り	無し	2.0	インライン		
実施例17 PET c 縦 a	横 a/c	横 c	無し 1/0.3	6/1.5	有り	無し	2.0	インライン		
実施例18 PET c 縦 c	横 a/c	横 c	無し 1/0.3	8/1.5	有り	無し	2.0	インライン		
実施例19 PET c/a 同時2軸 c	横 c	横 c	無し 1/0.1	8/1.5	有り	無し	2.0	インライン		
実施例20 PET c/a 同時2軸 無し	無し	無し	無し 1/0.1	10/1	有り	無し	2.0	インライン		
実施例21 PET c/a/c 同時2軸 無し	無し	無し	無し 1/0.1	10/1	有り	無し	2.0	オフライン		
実施例22 PET c/a/c 卷き取り 無し	無し	無し	無し 1/0.1	10/1	有り	無し	2.0	オフライン		

【表1-2】

熱可塑性樹脂層 (b)	塗工延伸プロセス順序				延伸前／乾燥後 厚み μm		層aの延伸 の有無	コート層剥離	酸素透過度	備考
	塗工	延伸	塗工	延伸	塗工	層a				
PET	無し	織	d	横	a/c	0.3	1	無し	無し	20 インライン
PET	d	同時2軸	a/c	無し	無し	0.3	1	無し	無し	20 インライン
PET	無し	同時2軸	c/a/c	無し	無し	0.3	1	無し	無し	20 インライン
PET	無し	同時2軸	a/c	無し	無し	0.3	1	無し	無し	20 インライン
PET	無し	同時2軸	a/c	無し	無し	0.3	1	無し	無し	20 インライン
PET	無し	織	c	横	a/c	0.3	4/2	無し	無し	20 インライン
PET	無し	同時2軸	a/c/a	無し	無し	0.6	1	無し	無し	10 インライン
PET	無し	同時2軸	c/a/c	無し	無し	0.3	2	無し	無し	20 インライン
PET	無し	同時2軸	巻き取り	無し	d/a/c	0.3	1	無し	無し	20 オフライン
PET	無し	同時2軸	巻き取り	無し	a/c	0.3	1	無し	無し	20 オフライン
PET	無し	同時2軸	巻き取り	無し	c/a/c	0.3	2	無し	無し	20 オフライン
PET	a	織	c	横	無し	1/0.1	3/1	有り	無し	1200 インライン
PET	無し	織	a/d/c	横	無し	1/0.3	3/1	有り	無し	1500 インライン
比較例2										

表1-2

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 酸素ガスバリア性を有する延伸積層フィルム、及びその製造方法を提供すること

【解決手段】 ポリカルボン酸系重合体（A）と可塑剤（B）の組成物からなる層（a）、多価金属化合物（C）を含む層（c）及び熱可塑性樹脂からなる層（b）を有する積層体であって、層（a）と層（c）が隣接した層構成単位を少なくとも1単位有し、且つ層体であって、層（a）と層（c）が各々面積延伸倍率1.1～100に延伸されていること少なくとも層（a）及び層（b）が各々面積延伸倍率1.1～100に延伸されていることを特徴とする酸素ガスバリア性を有する延伸積層フィルム及び、少なくとも層（a）又は層（c）を層（b）の少なくとも片面に積層する工程、及び層（a）と層（b）を含む積層フィルムを延伸する工程を有することを特徴とする酸素ガスバリア性の延伸積層フィルムの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-362536

出願人履歴情報

識別番号

[000001100]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
氏名 呉羽化学工業株式会社